

10/51/504

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/105584 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05706

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Mai 2003 (30.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 26 222.5 13. Juni 2002 (13.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Hanns-Peter [DE/DE]; Hollweg 20, 51519 Odenthal (DE). GRUTTMANN, Horst [DE/DE]; Jakob-Kaiser-Str. 3, 51375 Leverkusen (DE). WOLF, Hilmar [DE/DE]; Zum Bräuhaus 14, 40764 Langenfeld (DE). SUTY-HEINZE, Anne [FR/DE]; Schlieper Str. 29, 40764 Langenfeld (DE). PRIESNITZ, Uwe [DE/DE]; Severinstr. 60, 42657 Solingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESellschaft; Law & Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POWDER FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: PULVER-FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to novel powder formulations which are made of at least one agrochemical active ingredient, at least one copolymer made of styrene and acrylonitrile having an acrylonitrile proportion of between 20 and 40 wt.-% and, optionally, additional substances. Said powder formulations have a particle diameter below 125 µm. The invention also relates to a method for the production of said novel powder formulations and the use thereof in the application of agrochemical active substances to plants and/or the habitat thereof.

(57) Zusammenfassung: Neue Pulver-Formulierungen, die aus mindestens einem agrochemischen Wirkstoff, mindestens einem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril mit einem Acrylnitrilanteil zwischen 20 und 40 Gew.-% sowie gegebenenfalls Zusatzstoffen bestehen und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Pulver-Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/105584 A1

Pulver-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pulver-Formulierungen, die agrochemische Wirkstoffe und Polymere enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

Aus der WO 99-00 013 sind bereits Mikropartikel bekannt, die bestimmte Polymere im Gemisch mit agrochemischen Wirkstoffen enthalten. Die Herstellung dieser Zubereitungen erfolgt dadurch, dass man Polymere und agrochemische Wirkstoffe in einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Solvens auflöst, diese Lösung dann unter Verwendung von Emulgatoren in Wasser dispergiert, danach das Solvens abdampft und die so erzeugten Mikropartikel durch Dekantieren und/oder Filtration aus der wässrigen Phase abtrennt und anschließend trocknet. Nachteilig an diesem Verfahren ist aber, dass viele und aufwendige Maßnahmen durchgeführt werden müssen und beim Arbeiten in technischem Maßstab der Einsatz von relativ großen Apparaturen erforderlich ist. Ungünstig ist außerdem, dass die zum Lösen der Komponenten benötigten organischen Solventien anschließend wieder entfernt werden müssen.

Weiterhin wurden auch in der US-A 5 725 869 Methoden zur Herstellung von Polymer-Mikropartikeln, in denen agrochemische Wirkstoffe vorhanden sind, beschrieben. Diese Verfahren sind aber ebenfalls sehr aufwendig und kommen deshalb für einen Einsatz in technischem Maßstab kaum in Frage.

Es wurden jetzt neue Pulver-Formulierungen gefunden, die aus

- mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril mit einem Acrylnitrilanteil zwischen 20 und 40 Gew.-% sowie

- gegebenenfalls Zusatzstoffen

bestehen und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

5 Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen herstellen lassen, indem man ein Gemisch aus

- mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,

10 • mindestens einem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril mit einem Acrylnitrilanteil zwischen 20 und 40 Gew.-% und

- gegebenenfalls Zusatzstoffen

15 bei Temperaturen zwischen 120°C und 230°C in der Schmelze homogenisiert und die Mischung nach dem Erkalten so zerkleinert, dass ein Pulver anfällt, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen
20 sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum geeignet sind.

Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen besser zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe
25 geeignet sind als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Zubereitungen. Unerwartet ist vor allem, dass die aktiven Komponenten über einen relativ langen Zeitraum in der jeweils gewünschten Menge freigesetzt werden.

Ferner war davon auszugehen, dass bei der Durchführung des erfindungsgemäßen
30 Verfahrens nach dem Erkalten der Schmelze weiche und bei Raumtemperatur klebende Harze resultieren würden, weil Gemische aus agrochemischen Wirkstoffen

und Copolymerisaten aus Styrol und Acrylnitril in der Regel niedrige Schmelzpunkte aufweisen. Im Gegensatz zu den Erwartungen fallen jedoch Produkte an, die so spröde sind, dass sie sich ohne zusätzliche Kühlung mit Hilfe von üblichen Mühlen zu nicht klumpenden, frei fließenden Pulvern zerkleinern lassen.

5

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.

10

Unter agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents. Feste agrochemische Wirkstoffe sind bevorzugt.

15

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

20

2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

25

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastacidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Carpropamid, Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

30

- Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Fumecyclohex, Fenhexamid,
- 5 Guazatine,
- Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Iprovalicarb,
- 10 Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfosax, Myclobutanil, Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- 15 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,
- Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon,
- Quintozen (PCNB), Quinoxifen,
- 20 Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,
- Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Trifloxystrobin,
- 25 Validamycin A, Vinclozolin,
- Zineb, Ziram, und
- 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion.

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilnon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

5

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

10

Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarb-oxin, Butylpyridaben,

15

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Clothianidin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

20

Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,

Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

25

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

30

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,
Naled, NC 184, Nitenpyram,
5 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
10 Quinalphos,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiachlopid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin,
15 Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

20 Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäure-ester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham;
25 acetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine,
30 wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imida-

zolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molineate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane. Des weiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-metylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide und Benzoessäure,2-((((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester genannt.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

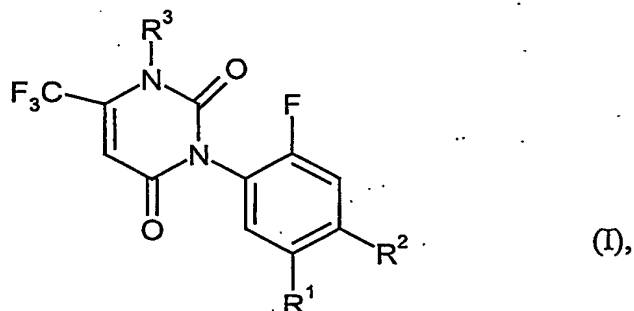
Als Beispiele für Repellents seien Diethyl-tolylamid, Ethylhexandiol und Buto-pyroxyl genannt.

Als Beispiele für Insektizide, die bevorzugt in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, seien die folgenden Wirkstoffe genannt:

Imidacloprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Acetamiprid, Clothianidin, Beta-cyfluthrin, Cypermethrin, Transfluthrin, Lambda-Cyhalothrin und Azinphosmethyl.

Als Beispiele für Herbizide, die bevorzugt in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, seien die folgenden Wirkstoffe genannt:

- 5 Propoxycarbazone-Natrium, Flucarbazone-Natrium, Amicarbazone und Dichlobenil sowie Phenyluracile der Formel,



- 10 worin die Substituenten R¹, R² und R³ die nachstehend angegebenen Bedeutungen haben.

Tabelle 1

R ¹	R ²	R ³
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-t} \end{array}$	-CN	-CH ₃
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CH}_3 \end{array}$	-CN	-CH ₃
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-CN	-CH ₃
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C---NH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	-CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²	R ³
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO—C}_3\text{H}_7\text{—i} \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO—C}_4\text{H}_9\text{—n} \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO—C}_3\text{H}_7\text{—n} \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—CH}_3 \\ \text{CO—C}_4\text{H}_9\text{—t} \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—CH}_3 \\ \text{CO—CH}_3 \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—CH}_3 \\ \text{CO—CH}_2\text{Cl} \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—CH}_3 \\ \text{CO—C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—CH}_3 \\ \text{CO—C}_3\text{H}_7\text{—i} \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—CH}_3 \\ \text{CO—C}_3\text{H}_7\text{—n} \end{cases}$	—CN	—CH ₃
$\text{—N} \begin{cases} \text{SO}_2\text{—CH}_3 \\ \text{CO—CH=CH}_2 \end{cases}$	—CN	—CH ₃

Tabelle 1 (Fortsetzung)

R ¹	R ²	R ³
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CH}_2\text{-OCH}_3 \end{array}$	-CN	-CH ₃
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-t} \end{array}$	-CN	-NH ₂
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-t} \end{array}$	-CN	-NH ₂

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten eines oder mehrere Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril, wobei der Acrylnitrilanteil zwischen 20 und 40 Gew.-% liegt. Bevorzugt sind derartige Copolymerisate mit einem Acrylnitrilgehalt zwischen 25 und 35 Gew.-%.

Die in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthaltenen Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril sind als SAN-Polymere bekannt (vgl. Kunststoffe 85, 1550 (1995); Encycl. Polym. Sci. Eng. 1, 452-470; Encycl. Polym. Sci. Eng. 16, 38 f. und 72 f; sowie Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, Seiten 123-131). Die Herstellung von Styrol-Acrylnitril-Polymeren wird beispielsweise in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, Teilband 2, S. 980 ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987 beschrieben. Copolymerisate mit statistischer Verteilung von Styrol und Acrylnitril erhält man durch radikalische Polymerisation. Die Reaktion wird häufig thermisch gestartet, besonders bei industrieller Masse- oder Lösungspolymerisation; bei Suspensions- oder Emulsions-Polymerisationen werden Radikalstarter eingesetzt. Unter diesen dominieren Azo-Verbindungen, vor allem Azo-bis-isobutyronitril, und in der Emulsions-Polymerisation Kaliumperoxodisulfat.

Die Copolymerisation von Styrol mit Acrylnitril wird im Labor im Allgemeinen als Suspensionspolymerisation (=Perlpolymerisation) oder als Emulsionspolymerisation durchgeführt.

5 Bei der Perlpolymerisation geht man im Allgemeinen so vor, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Mengen bei Raumtemperatur in Wasser dispergiert, dann unter Rühren aufheizt, nach beendeter Umsetzung abkühlt und das entstandene perlformige Produkt abfiltriert, wäscht und trocknet.

10 Bei der Emulsionspolymerisation verfährt man im Allgemeinen in der Weise, dass man zu der erwärmten wässrigen Phase eine separat hergestellte Mischung aus Styrol und Acrylnitril hinzugibt, wobei zunächst ein Anteil von 5 bis 20 % dieser Mischung in einem Guss zugesetzt wird und der Rest nach erneutem Erwärmen über einen längeren Zeitraum hinzuge tropft wird. Nach beendeter Umsetzung wird in üblicher
15 Weise aufgearbeitet, indem man das Copolymerisat abtrennt, wäscht und trocknet.

Im industriellen Maßstab wird die Lösungs-Polymerisation bei der Herstellung von SAN-Polymeren bevorzugt, wobei das Verfahren vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt wird (vgl. Winnacker-Küchler "Chemische Technologie", 4. Aufl.,
20 Bd. 6, S. 379 f (1982)). In Reaktoren mit Kolbenströmung treten bei Zusammensetzungen außerhalb des Azeotrops die gleichen Schwierigkeiten auf, wie in den diskontinuierlichen Laboransätzen. Chemisch einheitliche Produkte, unabhängig von der Monomer-Zusammensetzung, erhält man im kontinuierlich durchflossenen Rührkessel. Eine ausführliche Beschreibung eines technischen Prozesses in einem homogen durchmischten, kontinuierlich durchflossenen Rührkessel ist enthalten in R.G.
25 Müller, SRI Report Nr. 20, 86 (1966).

SAN-Polymere besitzen eine Glasübergangstemperatur von etwa 97°C und einen Schmelzbereich von etwa 110-116°C.

30

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen können neben den reinen SAN-Polymeren auch Copolymere aus Methylstyrol und Acrylnitril enthalten. Auch diese Polymeren lassen sich durch radikalische Polymerisationsreaktion herstellen. Nähere Angaben zu Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeren finden sich in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" ISBN 3-527-20100-9 und ISBN 3-527-20121-1,
5 Verlag Chemie, Weinheim, Vol. A 21, S. 616-633 (1992).

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen in derartigen Polymerzubereitungen einsetzbaren
10 Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Füllstoffe, aus der Kunststoff-Technologie bekannte Schmiermittel, Gleitmittel und Stabilisierungsmittel.

Als Beispiele für Füllstoffe seien genannt: Titandioxid, Bariumsulfat, ferner Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Tonerden, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid, sowie
15 Phosphate.

Als Beispiele für Schmier- und Gleitmittel seien genannt: Magnesiumstearat. Stearinsäure, Talkum und Bentonite.

20 Als Stabilisierungsmittel kommen Antioxydantien und Stoffe in Frage, welche die Polymeren vor unerwünschtem Abbau während der Verarbeitung schützen.

Die Konzentrationen an den einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.
25 So liegt der Gehalt

- an agrochemischen Wirkstoffen im Allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 40 Gew.-%,
- 30 • an Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten im Allgemeinen zwischen 50 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 55 und 95 Gew.-% und

- an Zusatzstoffen im Allgemeinen zwischen 0 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen so vor, dass man Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat bei Temperaturen zwischen 120°C und 230°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 140°C und 170°C aufschmilzt und dann unter Rühren einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe einträgt. Das dabei ent-
10 stehende flüssige und homogene Gemisch wird mit Hilfe von üblichen Austragsvorrichtungen auf Kühlbänder oder Kühlwalzen transportiert. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Produkt von der Kühlvorrichtung entnommen und gebrochen. Das anfallende Rohgranulat wird anschließend mit üblichen Mahlgeräten so zerkleinert und gesiebt, dass ein Pulver entsteht, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb
15 von 125 µm aufweisen.

Als Mahlgeräte kommen dabei alle Mühlen in Betracht, die üblicherweise für derartige Zwecke eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Stiftmühlen, Kugelmühlen, Strahlmühlen oder Sichtertermühlen, wobei eine Mühle vom Typ ACM 2 von
20 der Firma Hosokawa Mikropul beispielhaft genannt sei.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen können als solche oder nach Zugabe von weiteren Formulierungsmitteln zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen im Pflanzenschutz sowohl in der Land- und Forstwirtschaft als auch im Gartenbau
25 eingesetzt werden. Als Formulierungsmittel kommen dabei alle üblichen, in Pflanzenbehandlungsmitteln verwendbaren Komponenten in Betracht, wie zum Beispiel Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Entschäumer, Konservierungsmittel, eintrocknungsverzögernde Komponenten, Gefrierschutzmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Lösungsmittel und, im Falle der Herstellung von Beizmit-
30 teln, auch Kleber.

Als Farbstoffe, die zum weiteren Zubereiten der erfindungsgemäßen Pulver als Pflanzenbehandlungsmittel eingesetzt werden können, kommen alle für derartige Zwecke üblichen Farbstoffe in Betracht. Dabei sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farbstoffe verwendbar. Als Beispiele genannt
5 seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I.Pigment Red 112 und C.I.Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe.

Als Netzmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver eingesetzt werden können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen, die Benetzung fördernden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkyl-naphthalin-Sulfonate, wie Diisopropyl- oder Diisobutyl-naphthalin-Sulfonate.
10

Als Dispergiermittel und/oder Emulgatoren, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen nichtionischen, anionischen und kationischen Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind nichtionische oder anionische Dispergiermittel oder Gemische von nichtionischen oder anionischen Dispergiermitteln. Als geeignete nichtionische Dispergiermittel sind insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid Blockpolymere, Alkylphenolpolyglykolether sowie Tristyrylphenolpolyglykolether und deren phosphatierte oder sulfatierte Derivate zu nennen. Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Ligninsulfonate, Polyacrylsäuresalze und Arylsulfonat-Formaldehydkondensate.
15
20

Als Entschäumer, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen schaumhemmenden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Silikonentschäumer und Magnesiumstearat.
25

Als Konservierungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke zur Formulierung von agrochemi-
30

schen Wirkstoffen üblichen Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Dichlorophen und Benzylalkohol-hemiformal.

5 Als eintrocknungsverzögernde Komponenten und als Gefrierschutzmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Ethandiol, Propandiol und Polyethylenglykole verschiedener Molekulargewichte.

10 Als sekundäre Verdickungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Cellulosederivate, Acrylsäurederivate, Xanthan, modifizierte Tone und hochdisperse Kieselsäure.

15 Als Lösungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle in agrochemischen Mitteln einsetzbaren organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen Ketone, wie Methyl-isobutylketon und Cylohexanon, ferner Amide, wie Dimethylformamid, weiterhin cyclische Verbindungen, wie N-Methyl-pyrrolidon, N-Octyl-pyrrolidon, N-Dodecyl-pyrrolidon, N-Octyl-
20 caprolactam, N-Dodecyl-caprolactam und γ -Butyrolacton, darüber hinaus stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, außerdem Ester, wie Propylenglykol-monomethylether-acetat, Adipinsäure-dibutylester, Essigsäurehexylester, Essigsäureheptylester, Zitronensäure-tri-n-butyl-
25 ester, Phthalsäure-diethylester und Phthalsäure-di-n-butylester, und weiterhin Alkohole, wie Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol, n- und i-Amylalkohol, Benzylalkohol und 1-Methoxy-2-propanol. Als Verdünnungsmittel kann außerdem auch Wasser eingesetzt werden.

Ist die Herstellung von Beizmitteln beabsichtigt, so können zur Formulierung der
30 erfindungsgemäßen Pulver auch Kleber eingesetzt werden. Als solche kommen alle

üblichen in Beizmitteln einsetzbaren Bindemittel in Frage. Vorzugsweise genannt seien Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.

5 Besonders bevorzugt sind als Kleber auch Dispersionen von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethan-polyharnstoffen in Wasser. Derartige Dispersionen sind bekannt (vgl. WO 01-17347).

10 Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen können, als solche oder auch nach dem Vermengen mit weiteren Formulierungshilfsmitteln und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln und gegebenenfalls nach weiterem Verdünnen mit Wasser in der Praxis eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Verstreuen, Gießen, Verspritzen oder Versprühen.

15 Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Pulver durch Zugabe entsprechender Formulierungshilfsmittel und gegebenenfalls von Verdünnungsmitteln in Beizmittel überführen, mit denen Saatgut der verschiedensten Art behandelt werden kann. So eignen sich derartige Beizmittel zur Beizung des Saatgutes von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale, sowie des Saatgutes von Reis, Mais, Raps, Erbsen, Ackerbohnen, Baumwolle, Sonnenblumen und Rüben oder auch
20 von Gemüsesaatgut der verschiedensten Natur. Die Beizmittel-Formulierungen können auch zum Beizen von Saatgut transgener Pflanzen eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch synergistische Effekte auftreten.

25 Zur Behandlung von Saatgut mit den Beizmittel-Formulierungen kommen alle üblicherweise für die Beizung einsetzbaren Mischgeräte in Betracht. Im einzelnen geht man bei der Beizung so vor, dass man das Saatgut in einen Mischer gibt, die jeweils gewünschte Menge an Beizmittel-Formulierungen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser hinzufügt und bis zur gleichmäßigen Verteilung
30 der Formulierung auf dem Saatgut mischt. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsvorgang an.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sowie die daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierhilfsstoffen und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln herstellbaren Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sowie an den daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierhilfsmitteln herstellbaren Zubereitungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweils vorhandenen agrochemischen Wirkstoffen, nach deren Gehalt in den Pflanzenbehandlungsmitteln, nach der jeweiligen Indikation und dem Anwendungsgebiet.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Herstellungsbeispiele

A) Herstellung von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten

5 Beispiel 1

Herstellung durch Perlpolymerisation

In einem 5-l-Edelstahl-Druckkessel (Auslegedruck: 2,5 MPa) mit Blattrührer, Thermometer, Heiz- und Kühlmantel sowie Einfüll- und Auslaufstutzen werden 1,5 l entsalztes Wasser, 950 g (9,1 mol) Styrol, 330 g (6,2 mol) Acrylnitril, 16 g 4-Isopropenyl-1-methyl-cyclohexan (Dipenten) als Regler, 0,5 g Di-tert.-butylperoxid, 15 g Poly(1-vinyl-2-pyrrolidon) und 7,5 g Poly(vinylalkohol) sowie 0,5 g Dinatriumphosphat vorgelegt. Der Kessel wird mehrfach mit Stickstoff gespült und der Inhalt unter Rühren (200 Upm) dispergiert. Nach 15 Minuten wird innerhalb 60 Minuten auf 125°C aufgeheizt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird die Temperatur auf 140°C erhöht und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Es wird abgekühlt, entspannt und entleert. Das perlformige Produkt wird über ein Tuch abfiltriert, mit verdünnter wässriger Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen und 24 Stunden bei 50°C unter vermindertem Druck getrocknet. Man erhält auf diese Weise 1 200 g (93,8 % der Theorie) an Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Acrylnitril-Gehalt von 25 Gew.-%.

Grenzviskosität: 0,83 (MEK, 30°C)

Molmasse: $1,8 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

25

Beispiel 2

Herstellung durch Emulsions-Polymerisation

In einem 2-l-Rundkolben mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoff-Einleitung werden 635 g entsalztes Wasser, 4 g Natrium-dodecansulfat, 1,0 g Kaliumperoxodisulfat und 0,7 g Natrium-hydrogen-carbonat sowie 170 mg tert.-Dode-

30

canthiol (Regler) gelöst, mit Stickstoff gespült und auf 60°C aufgeheizt. Separat wird eine Mischung aus 252 g (2,4 mol) Styrol und 84 g (1,6 mol) Acrylnitril (beide Stabilisator-frei) unter Stickstoff hergestellt. Davon werden 17 g (= 5 % der Mischung) der wässrigen Phase in einem Guss zugesetzt. Danach wird wieder auf 60°C aufge-
5 heizt und dann der Rest der Monomer-Mischung innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Der Kolbeninhalt wird unter intensivem Rühren in 5 Liter einer 5 Gew.-%igen, wässrigen Magnesiumsulfat-Lösung gegossen. Das enthaltene Festprodukt wird abgesaugt und zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit entsalztem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Man erhält auf diese Weise 305 g (92,5 % der Theorie) an Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Acrylnitril-Gehalt von
10 27 Gew.-%.

Grenzviskosität: 1,90 (MEK, 30°C)

Molmasse: $6,3 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

15

Beispiel 3

Herstellung durch Lösungs-Polymerisation (technisches Verfahren)

Eine Lösung aus 49 Gewichtsteilen Styrol, 21 Gewichtsteilen Acrylnitril und 30 Gewichtsteilen Ethylbenzol wird kontinuierlich einem Druckrührkessel zugeführt. Die
20 gleiche Menge an Produkt wird auch am Boden des Kessels kontinuierlich ausgetragen. Die Reaktionswärme wird durch Siedekühlung abgeführt (Reaktionstemperatur: 150°C; Betriebsdruck: 0,3 MPa). Der Umsatz liegt bei 20-30 %. Die Reaktionsschmelze wird in mehreren Druckstufen (500 Torr/66 kPa; 100 Torr/13 kPa) bei
25 230°C von flüchtigen Bestandteilen befreit und in einem Entgasungsextruder aufgearbeitet. Die flüchtigen Bestandteile werden in den Betrieb zurückgeführt. Je nach Wahl der Reaktionstemperatur und des Füllstandes im Reaktionskessel sowie durch Zusatz von Molmasse-Reglern (tert.-Dodecanthiol, Terpinolen u. andere) können Durchsatz und Molmasse in weiten Grenzen unabhängig voneinander beeinflusst
30 werden. Man erhält auf diese Weise Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Acrylnitril-Gehalt von 30 Gew.-%.

Eigenschaften von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten

- 5 Die wichtigsten Eigenschaften von erfindungsgemäß verwendbarem Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat (Styrol:Acrylnitril = 75:25) sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

10

Eigenschaft	Dimension	Zahlenwert	Messmethode
Dichte (25°C)	g cm^{-3}	1,080	DIN 53 479
Volumen-Ausdehnungskoeffizient	$\text{k}^{-1} \cdot 10^{-4}$		DIN 53 752
Wärmeleitfähigkeit	$\text{WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$	0,17	DIN 52 612
Brechungsindex	-	1,569	-
Glastemperatur	°C	102	-
E-Modul (Zugversuch)	N mm^{-2}	3700	DIN 53 457
Kugeldruckhärte	N mm^{-2}	165	DIN 53 456
Rockwell-Härte	Stufe	M 83	ISO 2039/2
Dielektrizitätskonstante (1 MHz)	-	2,7	DIN 53 483

B) Herstellung von erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen

15

Beispiel 4

In einem Laborkneteter (Rheomix 300 E der Firma Haake) werden 270 g Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Acrylnitril-Gehalt von 28 Gew.-% bei 190°C ge-

schmolzen. In diese Schmelze trägt man bei 190°C portionsweise 116 g Imidacloprid ein. Anschließend wird die Mischung bei 170°C bis 190°C 10 Minuten bis zur klaren Schmelze geknetet, heiß dem Knetter entnommen und auf ein Teflonblech verteilt. Das bei Raumtemperatur klare, klebfreie Harz wird zerkleinert und mit einer Kugelmühle fein gemahlen. Die Rasterelektronenmikroskopie zeigt Teilchen von ca. 0,2 bis 50 µm Partikelgröße. Das pulverförmige, polymergebundene Pflanzenbehandlungsmittel besteht aus 28,9 Gew.-% Imidacloprid und 71,1 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat.

10 Beispiel 5

9 kg Imidacloprid und 21 kg Styrol-Acrylnitril-Perlpolymerisat mit einem Acrylnitril-Gehalt von 30 Gew.-% werden innig vermischt und anschließend über eine Dosiervorrichtung einem Zweiwellen-Extruder ZSK 32 (Firma Werner und Pfleiderer) bei 160°C kontinuierlich zugeführt in einer Menge von 5 kg/h. An der Extruderdüse wird kontinuierlich ein homogener Produktstrang von etwa 2 mm Durchmesser abgezogen. Dieser wird zunächst in einem Wasserbad gekühlt und dann in einem Granulator zu zylinderförmigen Teilchen mit einer Länge von etwa 4 mm zerkleinert. Das erhaltene Granulat besteht zu 29 Gew.-% aus Imidacloprid und zu 71 Gew.-% aus Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat. Vor der Anwendung wird das Produkt mit Hilfe einer Kugelmühle auf die gewünschte Korngröße gemahlen.

C) Verwendungsbeispiele

25 Beispiel 6

Freisetzung von Wirkstoff

3 531,5 mg des Pulvers gemäß Beispiel 4 werden in 1 Liter Cipac 500 ppm Wasser (= Standardwasser C) bei 25°C gerührt. Das eingesetzte Pulver besteht zu 28,9 Gew.-% aus Imidacloprid. Die eingewogene Menge an Imidacloprid beträgt demnach 1 020,6 mg. Imidacloprid weist eine Wasserlöslichkeit von etwa

700 mg/Liter bei 25°C auf. Dem gerührten Gemisch werden nach den in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Rührzeiten Proben entnommen, die über ein 0,2 µm Mikrofilter filtriert werden. In dem Filtrat wird jeweils die Konzentration an Imidacloprid bestimmt. Die Bestimmung der Wirkstoffkonzentration erfolgt mittels HPLC:

Tabelle 3

Probe-Entnahme nach Rührzeit von [h]	Gehalt an Imidacloprid in der Probe [mg/l]
0,25	7,20
1	9,98
6	13,61
24	27,26
48	39,45
72	48,97
168	54,67
336	64,7
504	70,3
864	80,2

Die Messergebnisse zeigen, dass der Wirkstoff aus der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierung über einen langen Zeitraum kontrolliert freigesetzt wird.

Beispiel 7

Beizung von Reis

3,34 g der Pulver-Formulierung gemäß Beispiel 4 werden mit 12 g Wasser, 0,4 g Kleber (Impranil DLN D50, Firma Bayer AG) und 1 g 1 gew.-%iger wässriger Lösung des Farbstoffes LEVANYL RED BB-LF (Firma Bayer AG) zu einer Beizflüs-

sigkeit angerührt. Diese wird auf 200 g Reiskörner der Sorte KOSHIHIKARA dehusked aufgetragen. Anschließend werden die so behandelten Reiskörner in einer Schale so lange von Hand bewegt, bis die einzelnen Reiskörner nicht mehr aneinander haften. Danach wird das gebeizte Saatgut 16 Stunden bei 40°C getrocknet. Sämtliche Reiskörner sind beschichtet. Es ist kein Abrieb vorhanden.

Beispiel 8

Freisetzung von Wirkstoff

10

204 g beschichteter Reis gemäß Beispiel 7 werden in 1 l CIPAC 500 ppm - Wasser (= Standardwasser C) bei 25°C gerührt. Die eingewogene Menge Imidacloprid beträgt 1 000 mg. Imidacloprid weist eine Wasserlöslichkeit von ca. 700 mg/Liter bei 25°C auf. Dem gerührten Gemisch werden nach den in der Tabelle 4 angegebenen Zeiten Proben entnommen, über ein 0,2 µm - Mikrofilter filtriert, und mittels HPLC wird der Wirkstoffanteil bestimmt.

15

Tabelle 4

Probe-Entnahme nach Rührzeit von [h]	Gehalt an Imidacloprid in der Probe [mg/l]
1	7,37
6	13,1
24	19,2

20

Beispiel 9

Beizung von Reis

25

1,67 g der Pulver-Formulierung gemäß Beispiel 4 und 2,5 g einer handelsüblichen Carpropamid-Formulierung mit einem Carpropamid-Gehalt von 40 Gew.-% werden

mit 4 g Wasser, 0,2 g Kleber (Impranil DLN D50, Firma Bayer AG) und 1 g
1 gew.-%iger wässriger Lösung des Farbstoffes LEVANYL RED BB-LF (Firma
Bayer AG) zu einer Beizflüssigkeit angerührt. Diese wird auf 100 g Reiskörner der
Sorte KOSHIHIKARA dehusked aufgetragen. Anschließend werden die so behan-
5 delten Reiskörner in einer Schale so lange von Hand bewegt, bis die einzelnen Reis-
körner nicht mehr aneinander haften. Danach wird das gebeizte Saatgut 16 Stunden
bei 40°C getrocknet. Sämtliche Reiskörner sind beschichtet. Es ist kein Abrieb vor-
handen.

10 Beispiel 10

Beizung von Reis

In drei verschiedenen Ansätzen werden auf jeweils 18,5 g Reiskörner der Sorte
Koshihikari dehusked in einem Beizschüttler jeweils 200 µl Wasser aufgetragen.
15 Anschließend werden jeweils 55,5 µl Kleber (Impranil DLN D50, Firma Bayer AG)
hinzugefügt. Unmittelbar danach werden die so behandelten Chargen separat und
unter Rotation

- a) mit 123,3 mg,
- 20 b) mit 246,7 mg bzw.
- c) mit 616,7 mg

Pulverformulierung gemäß Beispiel 4 vermischt. Man erhält auf diese Weise
gebeiztes Saatgut, in dem die Wirkstoffkonzentration

- 25 a) 200 g pro 100 kg Saatgut,
- b) 400 g pro 100 kg Saatgut bzw.
- c) 1000 pro 100 kg Saatgut

30 beträgt. Sämtliche Reiskörner sind beschichtet. Es ist kein Abrieb vorhanden.

Beispiel 11**Verträglichkeitstest**

Es werden

5

- von jeder der drei gemäß Beispiel 10 hergestellten Proben jeweils 18,5 g gebeizte Reiskörner bzw.

10

- jeweils 18,5 g Reiskörner, die in gleicher Weise mit einer handelsüblichen, flüssigen Imidacloprid-Beizformulierung behandelt wurden,

jeweils gleichmäßig in 17 cm x 13 cm große Schalen ausgesät, deren Boden bis zu einer Höhe von 4 cm mit gesiebter und gedämpfter Ackererde gefüllt ist. Anschließend werden die Reiskörner mit einer 1 cm hohen Erdschicht bedeckt.

15

Danach werden die Schalen in einer Kammer aufgestellt, in der die relative Luftfeuchtigkeit 90 % beträgt und in der tagsüber eine Temperatur von 24°C und nachts eine Temperatur von 15°C herrscht.

20

Nach den in der folgenden Tabelle 5 angegebenen Zeiträumen nach der Aussaat werden die Pflanzen auf Schäden untersucht. Ermittelt werden jeweils Nekrosen, Vergilbungen, Wuchsstörungen und Deformationen. Die Summe aller Schäden wird in Prozent ausgedrückt. Dabei bedeutet 0 %, dass keine Schäden auftreten, während 400 % bedeutet, dass die Pflanzen den jeweiligen Schaden vollständig aufweisen.

25

Tabelle 5**Verträglichkeitstest**

Probe gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff g a.i./100 kg Saatgut	Summe der Schäden in % nach		
		15 Tagen	22 Tagen	29 Tagen
<u>erfindungsgemäß:</u>				
Beispiel 10 (a)	200	10	15	15
	(b) 400	5	10	15
	(c) 1000	5	10	20
<u>bekannt:</u>				
Imidacloprid- Beizprodukt*)	200	10	10	25
	400	15	10	40
	1000	35	60	75
Kontrolle (unbehandelt)				
	0	2,5	10	20

5 *) Handelsübliche Formulierung

Patentansprüche

1. Pulver-Formulierungen, die aus
 - 5 • mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
 - mindestens einem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril mit einem Acrylnitrilanteil zwischen 20 und 40 Gew.-% sowie
 - 10 • gegebenenfalls Zusatzstoffenbestehen und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.
2. Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein
 - 15 Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril mit einem Acrylnitrilanteil zwischen 25 und 35 Gew.-% enthalten ist.
3. Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 20 Imidacloprid und/oder Carpropamid als agrochemische Wirkstoffe enthalten sind.
4. Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt
 - 25 • an agrochemischen Wirkstoffen im Allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew.-%,
 - an Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten zwischen 50 und 99 Gew.-% und
 - 30 • an Zusatzstoffen zwischen 0 und 30 Gew.-%

liegt.

5. Verfahren zur Herstellung von Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus

5

- mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einem Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril mit einem Acrylnitrilanteil zwischen 20 und 40 Gew.-% und

10

- gegebenenfalls Zusatzstoffen

bei Temperaturen zwischen 120°C und 230°C in der Schmelze homogenisiert und die Mischung nach dem Erkalten so zerkleinert, dass ein Pulver anfällt, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

15

6. Verwendung von Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

20

7. Verfahren zur Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

25

8. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Classification No.

PCT/EP 03/05706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 05223 A (BARON GERHARD ;PRIESNITZ UWE (DE); BAYER AG (DE); CHRISTENSEN BJOE) 25 January 2001 (2001-01-25) the whole document	1-8
Y	WO 99 00013 A (MONSANTO CO) 7 January 1999 (1999-01-07) cited in the application the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 August 2003

Date of mailing of the International search report

28/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05706

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0105223	A	25-01-2001	DE 19933832 A1	25-01-2001
			AU 6562700 A	05-02-2001
			WO 0105223 A1	25-01-2001
WO 9900013	A	07-01-1999	AU 751267 B2	08-08-2002
			AU 8172798 A	19-01-1999
			BR 9803712 A	21-12-1999
			EP 0994650 A2	26-04-2000
			PL 342112 A1	21-05-2001
			RU 2203547 C2	10-05-2003
			WO 9900013 A2	07-01-1999
			ZA 9805674 A	13-01-1999

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internat. Patentzeichen

PCT/EP 03/05706

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N25/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 05223 A (BARON GERHARD ;PRIESNITZ UWE (DE); BAYER AG (DE); CHRISTENSEN BJOE) 25. Januar 2001 (2001-01-25) das ganze Dokument	1-8
Y	WO 99 00013 A (MONSANTO CO) 7. Januar 1999 (1999-01-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationales Patentanzeichen

PCT/EP 03/05706

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0105223 A	25-01-2001	DE 19933832 A1	25-01-2001
		AU 6562700 A	05-02-2001
		WO 0105223 A1	25-01-2001
WO 9900013 A	07-01-1999	AU 751267 B2	08-08-2002
		AU 8172798 A	19-01-1999
		BR 9803712 A	21-12-1999
		EP 0994650 A2	26-04-2000
		PL 342112 A1	21-05-2001
		RU 2203547 C2	10-05-2003
		WO 9900013 A2	07-01-1999
		ZA 9805674 A	13-01-1999